This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

09/402232
PCT/EP98/01855

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

REC'D 23 JUN 1998
WIPO PCT

PRIORITY DOCUMENT

Bescheinigung

Die Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien in Düsseldorf/ Deutschland hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Verfahren zur Herstellung von Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykosiden"

am 7. April 1997 beim Deutschen Patentamt eingereicht.

Das angeheftete Stück ist eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlage dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patentamt vorläufig das Symbol C 07 H 15/04 der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 1. Dezember 1997
Der Präsident des Deutschen Patentamts
Im Auftrag

Weihe

[redacted]zeichen: 197 14 255.9

Patentanmeldung
H 2849

Verfahren zur Herstellung von Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykosiden

07. April 1997

Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur sauren Acetalisierung von Glykosen mit überschüssigen Fettalkoholen unter Einsatz von Glucosesirup.

Stand der Technik

Alkylglucoside stellen wichtige nichtionische Tenside dar, die infolge ihres Verhaltens, das in vielen Fällen dem anionischer Tenside entspricht, und ihrer ausgezeichneten ökologischen und dermatologischen Eigenschaften Eingang in manuelle Spülmittel und kosmetische Zubereitungen finden. Zu ihrer Herstellung kann man von Glucose oder Glucosesirup ausgehen, die gegebenenfalls über die Zwischenstufe der Butylglucoside mit einem Überschuß an höheren Alkoholen sauer acetalisiert werden. Entsprechende technische Verfahren reichen bis in die Jahre 1968/70 zurück [vgl. **US 3,547,828, US 3,839,318** Rohm & Haas). Die Herstellung der Glucoside erfolgt üblicherweise ausgehend von festen Glycosen, wie beispielsweise Glucosemonohydrat, diskontinuierlich in einem Rührkessel mit anschließender Fettalkoholverdampfung. Es hat aber in der Vergangenheit nicht an Verfahren gemangelt, die für die Acetalisierung kontinuierliche Verfahren vorschlagen, beispielsweise unter Verwendung von Dünnschichtverdampfern [**EP-A1 0501032** (Hüls), **DE-A1 4231833** (Henkel)] oder Gegenstromreaktionskolonnen [**EP-A1 0482325**, **EP-A1 0514627** (Hüls)]. Diese Verfahren setzen den Einsatz von Glucosesirup zusammen mit Butanol voraus, da es andernfalls leicht zu Ankrustungen, Verklebungen und hohen Anteilen nicht umgesetzter Glucose kommen kann. Der Weg über die Bildung von Butylglucosiden als Zwischenstoffen, die nachfolgend mit Fettalkoholen weiter zu den Endprodukten umgesetzt werden müssen, ist jedoch technisch aufwendig und daher nicht erwünscht.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung hat darin bestanden, ein Verfahren zur direkten sauren Acetalisierung von Glucosesirup mit Fettalkoholen zu Verfügung zu stellen, das die Mitverwendung von Butanol nicht erfordert. Vorzugsweise sollte das Verfahren eine kontinuierliche Arbeitsweise ermöglichen.

Beschreibung der Erfindung

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykosiden durch direkte saure Acetalisierung von Glykosen mit überschüssigen Fettalkoholen, bei dem man Suspensionen von Glucosesirup in Fettalkoholen einsetzt.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß sich auch wäßriger Glucosesirup problemlos mit Fettalkoholen sowohl diskontinuierlich als auch kontinuierlich acetalisieren läßt, ohne daß die Zwischenstufe der Butylglucoside durchlaufen werden muß, wenn man ihn in Form einer Suspension mit Fettalkoholen einsetzt.

Glucosesirup

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind unter Glucosesirup vorzugsweise raffinierte wäßrige Lösungen von D-Glucose, Maltose und höhere Polymere der Glucose, beispielsweise Oligosaccharide oder Dextrine zu verstehen, die im allgemeinen durch saure Hydrolyse und/oder durch enzymatischen Abbau von Stärke hergestellt werden. Besonders bevorzugt sind Glucosesirupe mit einem Feststoffanteil von 50 bis 85, insbesondere 75 bis 80 Gew.-% und einem DP1 Grad (monomerer Glucosegehalt) von 80 bis 99,9, insbesondere 94 bis 99,5 Gew.% bezogen auf den Feststoff.

Suspensionen von Glucosesirup in Fettalkoholen

Zum Einsatz von Glucosesirup ist es erforderlich, diesen vor der Acetalisierung in eine Zubereitungsform zu bringen, die seine Handhabung erleichtert und insbesondere verhindert, daß es im Laufe der Reaktion zu Zersetzungsreaktionen kommt. Hierzu empfiehlt es sich, Fettalkohol auf 25 bis 40°C vorzuwärmen und in diesen den aufgeschmolzenen Glucosesirup unter starkem Rühren oder unter Zuhilfenahmen eines Inline-Mischers zu dispergieren. Besonders bevorzugt wird der Glucosesirup als unterkühlte Schmelze zum Fettalkohol dosiert. In einem alternativen Verfahren läßt sich auch fester Glucosesirup dispergieren. Die Temperatur im Slurrybehälter sollte 45°C nach Möglichkeit nicht übersteigen. Unter den genannten Bedingungen fällt der Glucosesirup als Feststoff aus und es bildet sich eine stabile Glucosesirup/Fettalkohol-Suspension, die problemlos in die direkte Acetalisierung eingesetzt werden kann. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft daher die Verwendung von Suspensionen aus Glucosesirup und Fettalkoholen als Rohstoffe zur Herstellung von Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykosiden.

Fettalkohole

Unter Fettalkoholen sind primäre aliphatische Alkohole der Formel (I) zu verstehen,

$$R^1OH \qquad (I)$$

in der R^1 für einen aliphatischen, linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0 und/oder 1, 2 oder 3 Doppelbindungen steht. Typische Beispiele sind Capronalkohol, Caprylalkohol, 2-Ethylhexylalkohol, Caprinalkohol, Laurylalkohol, Isotridecylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Linolylalkohol, Linolenylalkohol, Elaeostearylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol und Brassidylalkohol sowie deren technische Mischungen, die z.B. bei der Hochdruckhydrierung von technischen Methylestern auf Basis von Fetten und Ölen oder Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese sowie als Monomerfraktion bei der Dimerisierung von ungesättigten Fettalkoholen anfallen. Bevorzugt sind technische Fettalkohole mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen wie beispielsweise Kokos-, Palm-, Palmkern- oder Talgfettalkohol. Vorzugsweise werden die Glykosen und die Fettalkohole im molaren Verhältnis 1 : 1 bis 1 : 5, insbesondere 1 : 2 bis 1 : 3 eingesetzt. Mit diesen Einsatzverhältnissen werden Glykoside hergestellt, die einen DP im Bereich von 1,0 bis 1,8, vorzugsweise 1,3 bis 1,7 aufweisen.

Katalysatoren

Die Wahl der sauren Katalysatoren ist an sich wenig kritisch, im Hinblick auf Produktfarbe, Schaumentwicklung bei der Acetalisierung, Ausbeute und gewünschtem durchschnittlichen Polymerisationsgrad (DP) hat sich der Einsatz von Alkylbenzolsulfonsäuren wie beispielsweise p-Toluolsulfonsäure oder Dodecylbenzolsulfonsäure als besonders vorteilhaft erwiesen. Die Katalysatoren können als Lösungen in Wasser oder den Fettalkoholen eingesetzt werden, wobei dann der Katalysatorgehalt im Bereich von 10 bis 80 Gew.-% liegen kann. Typische Gehalte für Katalysatoren in Wasser sind 50 bis 80 Gew.-%, in Fettalkoholen 60 bis 90 Gew.-%. Vorzugsweise werden die Katalysatoren in Mengen von 0,1 bis 5, insbesondere 1 bis 3 Gew.-% - bezogen auf die Einsatzstoffe - eingesetzt.

Acetalisierung

Die Acetalisierung kann diskontinuierlich in einem Rührkessel durchgeführt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung erfolgt die Acetalisierung jedoch in einer Kaskade von 3

bis 6, vorzugsweise 3 bis 4 Rührreaktoren. Der Begriff direkte Acetalisierung ist dabei so zu verstehen, daß Glycosesirup und Fettalkohol direkt zu den Zielprodukten umgesetzt werden, also nicht etwa zunächst ein Niedrigalkylglykosid hergestellt wird, welches anschließend mit dem Fettalkohol umacetalisiert werden muß. Es empfiehlt sich, die Glucosesirup/Fettalkohol-Suspension vor der Acetalisierung zu entwässern und hierzu beispielsweise den ersten Reaktor der Kaskade als Entwässerungsstufe auszulegen, da ein Wassergehalt in der Mischung zu einem unerwünschten Anstieg des Polyzuckergehaltes im Endprodukt und zu Anbackungen an den Reaktorwänden führen kann. Die Trocknung läßt sich grundsätzlich batchweise als auch kontinuierlich durchführen, dabei sollte bei der batchweisen Durchführung die Temperatur schrittweise erhöht werden, während beim kontinuierlichen Prozeß die Dosierung des Glucosesirup/ Fettalkohol Slurrys vorzugsweise so eingestellt werden sollte, daß der Wassergehalt im Entwässerungsbehälter unterhalb von 0,5 Gew.-% liegt. Da eine gleichmäßig hohe Temperatur in der Reaktionsstufe ebenfalls zu einem Anstieg des Polyzuckergehaltes führen kann, empfiehlt es sich ferner, eine Reaktorkaskade zu verwenden und einen Temperaturgradienten von 70 auf 120°C anzulegen und/oder die Reaktion unter vermindertem Druck durchzuführen. Wahlweise kann man auch einen Druckgradienten von beispielsweise 20 bis 50 mbar anlegen oder unterschiedliche Katalysatorkonzentrationen in den einzelnen Reaktoren einstellen. Nach Abschluß der Acetalisierung empfiehlt es sich, die Reaktionsprodukte durch Zugabe wäßriger Basen wie beispielsweise Natriumhydroxid und/ oder Magnesiumoxid zu neutralisieren, ehe der überschüssige Fettalkohol in an sich bekannter Weise destillativ entfernt wird.

Neben dem Fettalkohol, der als Suspension mit dem Glucosesirup zudosiert wird, läßt sich jedoch falls erforderlich auch noch zusätzlich Fettalkohol hinzugeben.

Beispiele

Herstellung der Glucosesirup/Fettalkohol-Suspension. In einem Rührbehälter wurde Kokosfettalkohol auf 40°C erwärmt und unter starkem Rühren mit Glucosesirup vermischt, wobei die Temperatur unter 45°C gehalten wurde und der Glucosesirup als unterkühlte Schmelze von 30 °C zudosiert wurde. Der Glucosesirup fiel als Feststoff aus und wurde in situ zu einer Glucosesirup/Fettalkohol-Suspension verarbeitet.

Beispiel 1. 454 g der Suspension wurde in einem 1-l-Rührreaktor vorgelegt und innerhalb 1h bei 35 mbar auf 75°C aufgeheizt und entwässert. Anschließend wurde die Katalysatorlösung zudosiert und die Mischung auf Reaktionstemperatur erhitzt und bei dieser Temperatur solange gehalten, bis der Restglucosegehalt auf 0,75 Gew.-% abgesunken war.

Beispiel 2. 454 g der Suspension wurde in den Entwässerungsbehälter R1 einer Reaktorkaskade bestehend aus 4 1-l-Glasreaktoren eingefüllt und wie in Beispiel 1 beschrieben entwässert. Die übrigen Reaktoren wurden mit Fettalkohol gefüllt. Die Temperierung der Reaktoren erfolgte über Umwälzthermostaten mit Wärmeträgeröl. Als Vakuumpumpe wurde eine Drehschieberölpumpe eingesetzt. Mit einer weiteren Pumpe wurde die Katalysatorlösung in den Reaktor R2 eingebracht. Aus dem Reaktor R4 floß das Reaktionsgemisch in eine Wechselvorlage, in der es mit wäßriger Natriumhydroxidlösung (25 Gew.-%ig) neutralisiert wurde.

Die Versuchsdaten und Ergebnisse der beiden Beispiele sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1
Herstellung von Alkylglucosiden

	1 (Mengenangaben in g)	2 (Mengenangaben in g/h)
Glucosesirup (70 Gew.-%ig)	114	114
Kokosfettalkohol	340	340
Dodecylbenzolsulfonsäure*	1,1	1,1
Anzahl der Reaktoren (gesamt)	1	4
Druck [mbar]	35	35
Temperatur R1 [°C]	105	75
Temperatur R2 [°C]	-	105
Temperatur R3 [°C]	-	105
Temperatur R4 [°C]	-	105

Restglucose im Produkt [Gew.-%]	0,75	0,5
Polymergehalt im Produkt [Gew.-%]	3,6	3,2
DP**	1,42	1,42

*) 70 Gew.-%ig in Kokosfettalkohol **) Degree of Polymerization

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykosiden durch direkte saure Acetalisierung von Glykosen mit überschüssigen Fettalkoholen, **dadurch gekennzeichnet**, daß man Suspensionen von Glucosesirup in Fettalkohol einsetzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß man Fettalkohole der Formel **(I)** einsetzt,

 R^1OH **(I)**

 in der R^1 für einen aliphatischen, linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0 und/oder 1, 2 oder 3 Doppelbindungen steht.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß man den Glucosesirup und die Fettalkohole im molaren Verhältnis 1 : 1 bis 1 : 10 einsetzt.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß man als Katalysatoren Alkylbenzolsulfonsäuren einsetzt.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß man die Katalysatoren in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-% - bezogen auf die Einsatzstoffe - einsetzt.

6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß man die Acetalisierung kontinuierlich in einer Reaktorkaskade durchführt, die 3 bis 6 Reaktoren enthält.

7. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß man an die Reaktorkaskade für die Acetalisierung einen Temperaturgradienten von 70 auf 120°C anlegt.

8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß man die Reaktion unter vermindertem Druck durchführt.

9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß man den Glucosesirup vor der Acetalisierung trocknet.

10. Verwendung von Suspensionen aus Glucosesirup und Fettalkoholen als Rohstoffe zur Herstellung von Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykosiden.

Verfahren zur Herstellung von Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykosiden

Zusammenfassung

Es wird ein Verfahren zur Herstellung von Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykosiden durch direkte saure Acetalisierung von Glykosen mit überschüssigen Fettalkoholen vorgeschlagen, bei dem man Suspensionen von Glucosesirup in Fettalkohol einsetzt.